

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

A2

(11)Publication number : 07-116517
 (43)Date of publication of application : 09.05.1995

(51)Int.Cl.

B01J 23/52
 B01J 23/42
 B01J 23/44
 B01J 23/63
 B01J 23/66
 B01J 23/72
 B01J 23/75
 B01J 23/755
 B01J 23/76
 B01J 23/80
 B01J 23/89
 C01B 3/22
 C01B 3/32

(21)Application number : 05-271907

(71)Applicant : MASUMOTO TAKESHI
 INOUE AKIHISA
 HONDA MOTOR CO LTD
 CHICHIBU ONODA CEMENT CORP
 YKK KK

(22)Date of filing : 29.10.1993

(72)Inventor : FUKUI HIDEO
 MASUMOTO TAKESHI
 INOUE AKIHISA
 KIMURA HISAMICHI
 NOZAKI KATSUTOSHI

(54) METHANOL REFORMING CATALYST, ITS PRODUCTION AND METHANOL REFORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a highly activated catalyst and a highly efficient reforming method of methanol in the reforming catalyst for producing hydrogen from methanol.

CONSTITUTION: The catalyst is composed of an alloy expressed by a general formula TM (where, T is at least one kind of Ti, Zr, Hf, Y, Nb or Zn, M is at least one kind of group IB and group VIII) and the surface is formed by dispersing metallic fine particles composed of M element in an oxide composed of T element. The catalyst is produced by preparing the alloy containing amorphous phase and/or the fine crystalline phase from the molten metal TM and heating it at 50-700°C in an oxidative atmosphere or the same atmosphere as that in the case of methanol reforming.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
 of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-116517

(43)公開日 平成7年(1995)5月9日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/52	M 8017-4G			
23/42	M 8017-4G			
23/44	M 8017-4G			
	8017-4G	B 0 1 J 23/ 56	3 0 1 M	
	8017-4G	23/ 74	3 1 1 M	
		審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 5 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願平5-271907

(22)出願日 平成5年(1993)10月29日

(71)出願人 391008456
増本 健
宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号
(71)出願人 591112625
井上 明久
宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅
11-806
(71)出願人 000005326
本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目1番1号
(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メタノール改質用触媒およびその製造方法並びにメタノールの改質法

(57)【要約】

【目的】 メタノールから水素を製造する改質触媒に関し、高活性の触媒を提供し、又、高能率のメタノールの改質法を提供する。

【構成】 一般式: TM (ただし、T : Ti, Zr, Hf, Y, Nb, Znの少なくとも一種、M : IB族、VI族の少なくとも一種) の合金からなり、その表面がT元素からなる酸化物中にM元素からなる金属微細粒子が分散してなるもの、並びにTM溶湯より非晶質相および/又は微細結晶質相を含む合金をつくり、これを酸化雰囲気又はメタノール改質と同等の雰囲気中で50~700°Cに加熱して上述の触媒を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式: TM (ただし、TはTi, Zr, Hf, Y, Nb, Znから選ばれる少なくとも一種の元素、Mは周期律表IB族 [Cu, Ag, Au] およびVIII族 [Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt] から選ばれる少なくとも一種の元素) で示される合金からなり、その表面がT元素からなる酸化物中にM元素からなる金属微細粒子が分散してなることを特徴とするメタノール改質用触媒。

【請求項2】 原子パーセントで、T元素は10～85%、M元素は90～15%である請求項1記載のメタノール改質用触媒。

【請求項3】 M元素からなる金属微細粒子の大きさがサブナノメートルから数ナノメートルである請求項1又は2記載のメタノール改質用触媒。

【請求項4】 一般式: TM (ただし、TはTi, Zr, Hf, Y, Nb, Znから選ばれる少なくとも一種の元素、Mは周期律表IB族 [Cu, Ag, Au] およびVIII族 [Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt] から選ばれる少なくとも一種の元素) の溶融組成より非晶質相および/又は微細結晶質相を含む合金を作成し、これを酸化雰囲気又はメタノール改質と同等の雰囲気中で50～700°Cに加熱し、合金表面のT元素からなる酸化物中にM元素からなる金属微細粒子を析出分散せしめることを特徴とするメタノール改質用触媒の製造方法。

【請求項5】 原子パーセントでT元素は10～85%、M元素は90～15%である請求項4記載のメタノール改質用触媒の製造方法。

【請求項6】 M元素からなる金属の微細粒子の大きさがサブナノメートルから数ナノメートルである請求項4又は5記載のメタノール改質用触媒の製造方法。

【請求項7】 一般式: TM (ただし、TはTi, Zr, Hf, Y, Nb, Znから選ばれる少なくとも一種の元素、Mは周期律表IB族 [Cu, Ag, Au] およびVIII族 [Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt] から選ばれる少なくとも一種の元素) の急冷凝固合金にメタノール又はメタノールと水蒸気を導入するとともに、150～500°Cに加熱することを特徴とするメタノールの改質法。

【請求項8】 原子パーセントでT元素は10～85%、M元素は90～15%である請求項7記載のメタノールの改質法。

【請求項9】 急冷凝固合金の表面がT元素からなる酸化物中にM元素からなる金属微細粒子が分散してなるものである請求項7記載のメタノールの改質法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はメタノールから水素を製造するメタノールの改質触媒およびその製造方法並びに

メタノールの改質法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体製造用の雰囲気ガスとして、また、今後普及が予想される燃料電池の燃料などとして、高純度水素ガスの需要が高まっている。そのため、種々の水素製造技術が開発されてきているが、このような用途に対応した中小規模で水素を得る方法としてはメタノールの分解による方法が注目を集めている。というのは、メタノールは、近年、石油、石炭、天然ガスなど多くの資源から大量生産される技術が確立されており、安価入手できる上、取扱いの面からみても水素ガスに比べ危険が少ないため、運搬や備蓄が容易になり、簡易に水素を作り出すシステムが実現できるからである。そして、メタノールの改質に用いられる触媒としては、特開昭49-47281号公報、特公昭54-111274号公報、特開昭57-56302号公報、特開昭58-17836号公報、特開昭59-13105号公報、特開昭60-96504号公報、特開昭60-77104号公報などが知られている。又、メタノールを水素に転化する触媒として他に特開昭58-166937号公報も知られている。なお、非晶質合金を触媒とするメタノールの製造法が特開昭60-87233号公報に記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記公知のメタノール改質触媒はいずれも実用上必ずしも十分な性能には至っていない。また、これらの触媒製造においては、その出発原料として金属塩や金属酸化物を使用しており、触媒として機能させるためには、水素を含んだ気流中で加熱し、金属酸化物や金属水酸化物の一部を還元させる処理が必要不可欠なため、プロセスが煩雑な上、大きな活性を得にくいといった欠点があった。また、特開昭58-166937号公報に記載のものも同様に金属塩を原料として用いるケミカルな方法で調製するため、プロセスが長く、複雑である問題点を有する。そこで、本発明は比較的低温で完全に分解することができ、大きな活性を得ることができるメタノール改質用触媒およびその製造方法さらに比較的低温で効率よく分解でき、プロセスが簡略化できるメタノールの改質法を提供しようとするものである。

【0004】

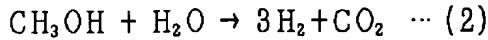
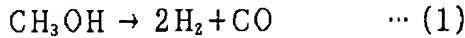
【課題を解決するための手段】 本発明の第一は、一般式: TM (ただし、TはTi, Zr, Hf, Y, Nb, Znから選ばれる少なくとも一種の元素、Mは周期律表IB族 [Cu, Ag, Au] およびVIII族 [Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt] から選ばれる少なくとも一種の元素) で示される合金からなり、その表面がT元素からなる酸化物中にM元素からなる金属微細粒子が分散してなることを特徴とするメタノール改質用触媒である。上記一般式において、原子パー

セントでT元素は10~85%、M元素は90~15%である。又、M元素からなる金属微細粒子の大きさはサブナノメートルから数ナノメートルより具体的には2nm~10nmである。一般式で示されるT元素とM元素とを組合せることにより、その溶融合金の急冷凝固体が非晶質あるいは非晶質と微細結晶質相との混相からなる合金（非晶質相を含む合金）又は微細結晶質相からなる合金を得て、それを所定の熱処理をしてT元素よりなる酸化物中にM元素の金属微細粒子が分散してなる表面層を得ることができる。T元素よりなる酸化物は、M元素よりなる金属微細粒子と強い相互作用で結びつき、金属微細粒子をそのまま安定に固定し大きな活性を示す。T元素とM元素の組合せから外れると非晶質相を前駆体としても触媒活性は低い。

【0005】T元素およびM元素の好ましい範囲は、合金状態図上での共晶点付近が非晶質相や微細な結晶組織を得るのに最も効果的であり、そのため触媒活性も高い。原子パーセントでT元素が10~85%、M元素が15~90%であるが、この範囲とすることにより大きな活性を示す酸化物上に金属微細粒子が分散してなる組織がより顕著に表われる。具体例としてはZrAu合金ではZr_{bal}Au_{15~50}、ZrCu合金ではZr_{bal}Cu_{20~80}、TiCu合金ではTi_{bal}Cu_{20~80}、HfCu合金ではHf_{bal}Cu_{20~70}、ZrCo合金ではZr_{bal}Co_{20~90}、YNi合金ではY_{bal}Ni_{20~60}などが挙げられる。もちろん、他の組合せ例でも同程度の範囲となる。金属微粒子の大きさは前述のように、サブナノメートルから数ナノメートル、より具体的には2nm~10nmがよい。この範囲から外れると触媒活性がやや低下する。特に5nm以下で触媒効果が飛躍的に向上する。本発明触媒の対象反応は下記に示すメタノールを直接分解して水素を製造する直接分解法（1）とのメタノールと水蒸気から水素を製造する水蒸気改質法（2）の2種類の方法がある。

【0006】

【数1】



【0007】本発明の第二は、上記一般式に示す合金の溶融組成より非晶質相および/又は微細結晶質相を含む合金を作成し、これを酸化雰囲気又はメタノール改質と同等の雰囲気中で50~700℃に加熱し、合金表面のT元素からなる酸化物中にM元素からなる金属微細粒子を析出分散せしめることを特徴とするメタノール改質用触媒の製造方法である。上記非晶質相および/又は微細結晶質相を含む合金を作成する手段としては溶融金属の液体急冷法により10⁴~10⁶K/sの冷却速度で急冷凝固させる方法や、液中紡糸法、MA（メカニカルアロイグ）法、スパッタ法、メッキ法等がある。なお、ア

トマイズ法などにより粉末を作製する場合は、冷却速度は10²K/s以上であればよい。

【0008】かかる合金は酸化雰囲気又はメタノール改質雰囲気あるいはそれと同等の雰囲気にさらすことにより表面層が酸化され、T元素からなる酸化物中にM元素からなるサブナノメートルから数ナノメートルのM元素からなる金属微細粒子が分散した状態になり、高い触媒活性を示す。上記に示す酸化物中に金属微細粒子が分散した触媒を製造する際には、その加熱温度は50~700℃とすることが必要である。すなわち、この種触媒に関しては低温での活性と、例えば炭酸溶融塩型燃料電池との結合を目的とした高温活性を目指すものがあるので、この双方の要求とその中間をカバーすべく50~700℃と限定した。

【0009】上記第二発明は触媒の製造法であるが、これは出発合金をメタノール改質と同等の雰囲気で処理するものであるから、出発合金をメタノール改質工程中に配して直ちにメタノール改質反応を開始すれば、最初に出発合金が触媒化し、以後触媒としてメタノール改質反応に寄与する。したがって、加熱温度も150~500℃であることが好ましい。これが本発明の第三であるメタノール改質法である。本方法では触媒の活性により150℃程度から反応が起り、300~500℃の範囲では送入メタノール量に対する水素の収率は100%に達する。

【0010】

【実施例】以下本発明を実施例に基づき具体的に説明する。

実施例1

アーク溶解炉によりAu₃₀Zr₇₀の合金を作り、これを先端に小孔を有する石英管に挿入し、加熱溶解した後、その石英管を200nmのロールの直上に設置し、回転数4000r.p.m.の高速回転下、石英管内の溶融金属をAr加圧下0.7kg/cm²により石英管の小孔から噴出し、ロールの表面と接触することにより急冷凝固させて幅約1mmの薄体を得た。この際の冷却速度は10⁵K/sである。かかる薄体を用いて固定床流通式の管型反応装置を用いて触媒反応試験を行った。薄体充填量0.1gとし、メタノールと水蒸気の混合物を窒素ガスをキャリアとして該薄体層を通過させ、薄体を触媒化させるとともに、メタノール分解反応を行わせた。生成ガス成分をガスクロマトグラフにより分析することにより触媒活性を求めた。その性能を図1のAに示す。

【0011】実施例2

Cu₆₀Zr₄₀よりなる合金を実施例1と同様な方法で作製した薄体の触媒としての性能を図1のBに示す。

実施例3

Ni₆₀Zr₄₀よりなる合金を実施例1と同様な方法で作製した薄体の触媒としての性能を図1のCに示す。

実施例4

$\text{Co}_{40}\text{Zr}_{60}$ よりなる合金を実施例1と同様な方法で作成した薄体の触媒としての性能を図1のDに示す。

実施例5

$\text{Ag}_{30}\text{Y}_{70}$ よりなる合金を実施例1と同様な方法で作成した薄体の触媒としての性能を図1のEに示す。

【0012】比較例

従来触媒の Pt (1wt%) - Al_2O_3 の性能を図1のFに示す。

以上示したとおり、本発明実施例1～5は比較例に比べて、低温で100%の收率に達し、又、繰返しによる再現性、耐久性等も十分である。上記実施例と比較例を合せて他の例とともに分解開始温度と收率100%の温度を表1にまとめて示す。

【0013】

【表1】

組成	改質開始温度	收率100%の温度
$\text{Au}_{30}\text{Zr}_{70}$	150°C	270°C
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}$	190°C	330°C
$\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{40}$	220°C	335°C
$\text{Co}_{40}\text{Zr}_{60}$	280°C	360°C
$\text{Ag}_{30}\text{Y}_{70}$	155°C	270°C
$\text{Pt}_{10}\text{Y}_{90}$	140°C	260°C
$\text{Rh}_{20}\text{Y}_{80}$	150°C	270°C
$\text{Pd}_{30}\text{Y}_{70}$	140°C	260°C
$\text{Cu}_{50}\text{Y}_{50}$	170°C	290°C
$\text{Pt}_{15}\text{Ti}_{85}$	190°C	300°C
$\text{Pd}_{30}\text{Ti}_{70}$	185°C	290°C
$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$	190°C	350°C
$\text{Cu}_{40}\text{Hf}_{60}$	180°C	300°C
$\text{Au}_{45}\text{Hf}_{55}$	160°C	300°C
$\text{Ni}_{30}\text{Zn}_{70}$	200°C	330°C
$\text{Au}_{25}\text{Cu}_{5}\text{Zr}_{70}$	150°C	280°C
$\text{Au}_{25}\text{Fe}_{5}\text{Zr}_{70}$	165°C	300°C
$\text{Cu}_{45}\text{Ag}_{5}\text{Ti}_{50}$	190°C	340°C
比較例 Pt (1wt%) Al_2O_3	300°C	600°C

【0014】

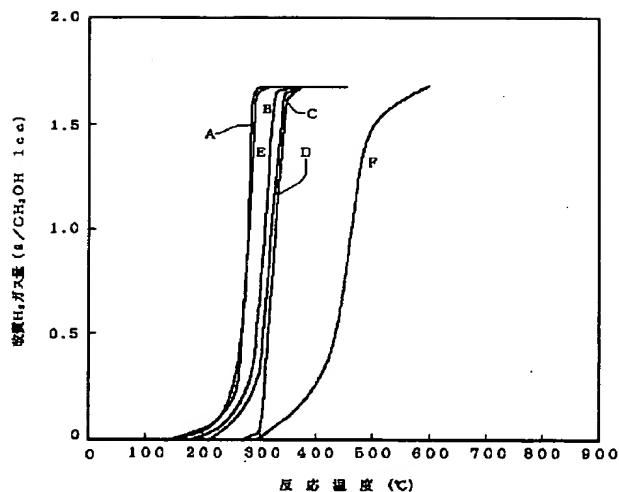
【発明の効果】本発明のメタノール改質用触媒は、比較的低温で大きな触媒活性を示す。又、その製造法は単純なプロセスで活性触媒を得ることができる。さらに、本発明のメタノール改質法によれば、比較的低温で効率よくメタノールを分解して水素を得ることができ、又、改

質プロセスに先立って触媒活性化を行うことができてプロセス自体を簡略化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例と比較例の触媒活性の程度を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B O 1 J 23/63				
23/66	M	8017-4G		
23/72	M	8017-4G		
23/75				
23/755				
23/76	M	8017-4G		
23/80	M	8017-4G		
23/89	M	8017-4G		
C O 1 B 3/22	A			
3/32	A			
		8017-4G	B O 1 J 23/74	3 2 1 M

(71)出願人 00000240
 稲穂小野田株式会社
 東京都港区西新橋二丁目14番1号

(71)出願人 000006828
 ワイケイケイ株式会社
 東京都千代田区神田和泉町1番地

(72)発明者 福井 英夫
 宮城県仙台市若林区若林3-15-15

(72)発明者 増本 健
 宮城県仙台市青葉区上杉3-8-22

(72)発明者 井上 明久
 宮城県仙台市青葉区川内無番地川内住宅11-806

(72)発明者 木村 久道
 宮城県亘理郡亘理町荒浜字藤平橋44

(72)発明者 野崎 勝敏
 埼玉県和光市中央1丁目4番4号 株式会社本田技術研究所内